

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211552

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/83				
C 0 9 B 23/00		L		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平7-15010

(22) 出願日 平成7年(1995)2月1日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 桜田 政美

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 大野 茂

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ヘキサメチンメロシアニン化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料

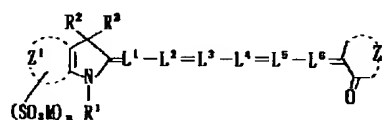
(57) 【要約】

【目的】 脱色性に優れた新規なメロシアニン染料で染色されたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 下記一般式(1)で表されるヘキサメチンメロシアニン化合物を含有する親水性コロイド層を有する感光材料。式中、Z¹ は縮合してベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Mは水素原子または1価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、nは1~3の整数を表す。R¹、R²、R³ は互いに同じでも異なってもよく、アルキル基を表す。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶ はメチン基を表し、または隣接する置換基が結合して5または6員環を形成してもよい。Z² はピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、ピリドン、ロダニンより選ばれるヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。

【化1】

一般式(1)

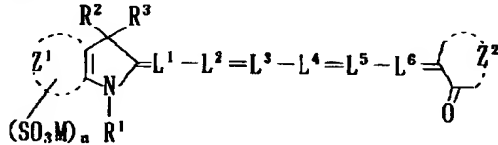


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるヘキサメチンメロシアニン化合物を少なくとも一種含有する親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)

【化1】



一般式(1)においてZ¹は縮合してベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Mは水素原子または1価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、nは1~3の整数を表す。R¹、R²、R³は互いに同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶はそれぞれ独立して置換または無置換のメチン基を表し、または隣接する置換基が結合して5または6員環を形成してもよい。Z²はピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、ピリドン、ロダニンより選ばれる置換または無置換のヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は染色された親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、さらに詳しくは、写真化学的に不活性であるとともに写真処理過程において容易に脱色されるヘキサメチンメロシアニン化合物を含有する親水性コロイド層を有してなるハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料において、入射光の分光組成の制御や光吸収フィルター、ハレーション防止、イラジエーション防止、感光性乳剤層の感度調整等の目的で写真乳剤層またはその他の親水性コロイド層を染料で着色することがしばしば行われる。これらの目的で使用される染料は、下記のような条件を満足することが必要である。

- (1) 使用目的に応じた適正な分光吸収を有すること。
- (2) 溶液中及び写真材料中での経時安定性に優れ、変退色しないこと。
- (3) 写真化学的に不活性であること。すなわちハロゲン化銀写真乳剤層の性能に化学的な意味での悪影響、たとえば感度の低下、潜像退行、またはカブリなどを与えないこと。またカプラーや現像主薬と反応しないこと。
- (4) 写真処理過程において脱色されるか、または処理液中中もしくは水洗水中に溶出除去されて、処理後の写真

感光材料上に有害な着色を残さないこと。

また、ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、赤感性層の鮮鋭度向上の目的で写真感光材料中に添加するシアン染料が要求されている。

【0003】以上の条件を満たすものとして、例えば特開昭63-34537、特開昭63-34538、特開昭63-34539、特開平1-13543、米国特許4,102,688号等に記載されているメロシアニン染料が提案されている。しかしながら上記の条件を全て満足して感光材料に使用し得る良好な染料、特に高い安定性を有する染料を見いだすことは困難であった。またメロシアニン染料を固体微粒子分散体として含む方法として特開平3-3206443、特開平3-3208045、特開平3-3208047が提案されている。しかしこれらの方法では迅速な処理方法で現像処理を行った場合残色が多く、使用に耐えうるものをなかなか見いだすことが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第1にシアン染料として良好な吸収極大を有し、安定性に優れた水溶性染料によって着色された親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。本発明の第2の目的は現像処理時に迅速に脱色する化合物を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

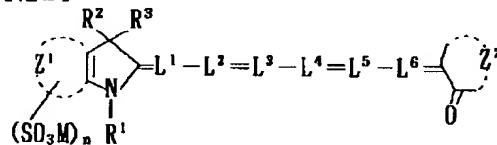
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らが鋭意検討した結果、本発明の目的は下記一般式(1)で表されるヘキサメチンメロシアニン化合物を少なくとも一種含有する親水性コロイド層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

一般式(1)

【0006】

【化2】



- 【0007】一般式(1)においてZ¹は縮合してベンゾ縮合環またはナフト縮合環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Mは水素原子または1価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子を表し、nは1~3の整数を表す。R¹、R²、R³は互いに同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶はそれぞれ独立して置換または無置換のメチン基を表し、または隣接する置換基が結合して5または6員環を形成してもよい。Z²はピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、ピリドン、ロダニンより選

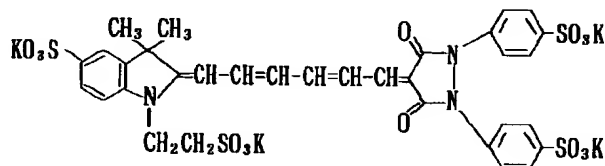
3

ばれる置換または無置換のヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。

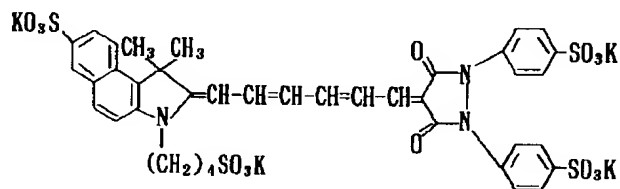
【0008】以下に本発明を詳細に説明する。まず本発明の一般式(1)で表される化合物について詳しく説明する。 R^1 、 R^2 、 R^3 で表されるアルキル基は好ましくは炭素数1~5のアルキル基(例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソプロピル、 n -ペンチル)を表し、置換基(例えばスルホ、カルボキシル、ヒドロキシル)を有していても良い。更に好ましくは R^1 はスルホン酸基を有する炭素数1~5のアルキル基(例えば2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル)を表す。本発明においてスルホン酸基とはスルホ基またはその塩を、カルボン酸基とはカルボキシル基またはその塩を、それぞれ意味する。塩の例としては、Na、K等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン等の有機アンモニウム塩を挙げることが出来る。 n の数として好ましくは1~2である。

【0009】Mで表わされる1価の陽イオンとなる原子団あるいは金属原子は、好ましくはアルカリ金属(例えばLi、Na、K)またはアンモニウムもしくは有機アンモニウム(例えば、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ピリジニウム)を表わす。 Z^2 が形*

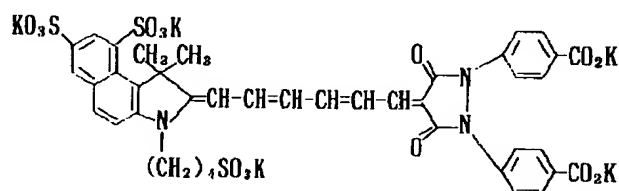
1.



2.



3.



【0013】

※ ※【化4】

4

*成するヘテロ環として好ましくは1~4個の酸置換基(例えばスルホン酸基またはカルボン酸基)を有するピラゾリジンジオン、イソオキサゾロン、ピラゾロピリドン、バルビツール酸、ピリドン、ロダニンである。それらのヘテロ環のうち特に好ましくは1~2個のスルホン酸基またはカルボン酸基を有するものである。

【0010】 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 で表されるメチン基の置換基としては、炭素数1~5の置換もしくは無置換のアルキル基(例えばメチル、エチル、3-ヒドロキシプロピル、ベンジル、2-スルホエチル)、ハロゲン原子(例えばF、Cl、Br)、置換もしくは無置換のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル)、低級アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)などが好ましい。またメチン基の置換基としては、メチン基の置換基どうしが結合して環を形成している場合も含まれ、例えば3つのメチン基を含む5員環(例えばシクロペンテン環)もしくは6員環(例えばシクロヘキセン環)を形成していても良い。

【0011】以下に本発明に用いられる一般式(1)のヘキサメチンメロシアニン化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0012】

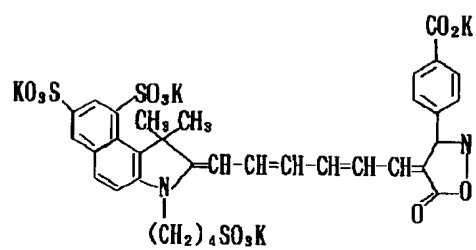
【化3】

(4)

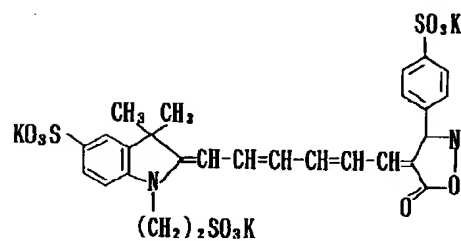
特開平8-211552

5
4.

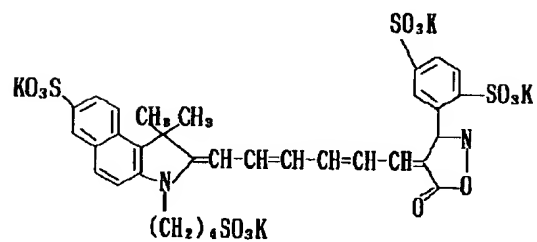
6



5.



6.

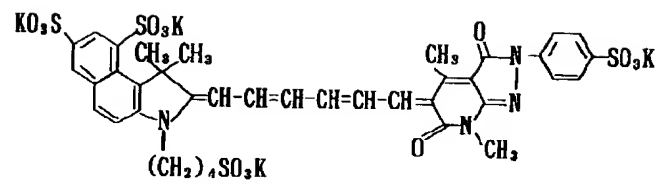


【0014】

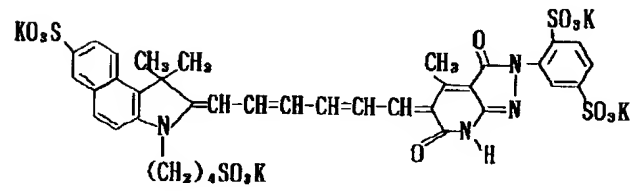
* * 【化5】

7.

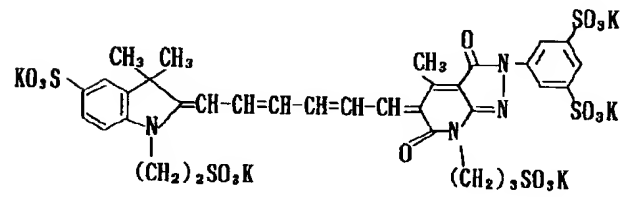
8



8.



9.

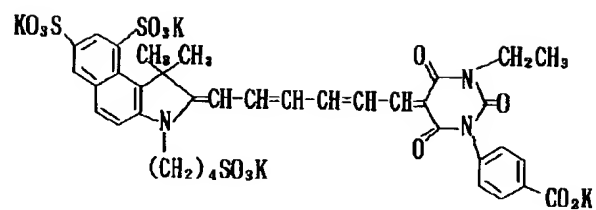


【0015】

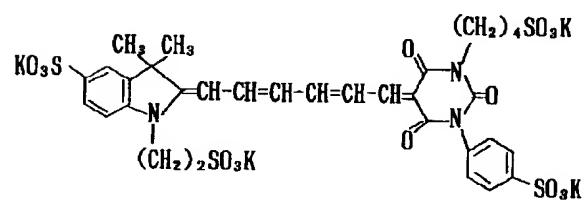
* * 【化6】

9
10.

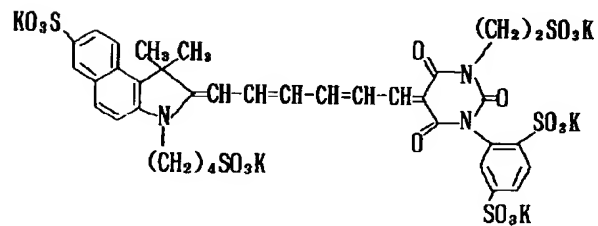
10



11.



12.

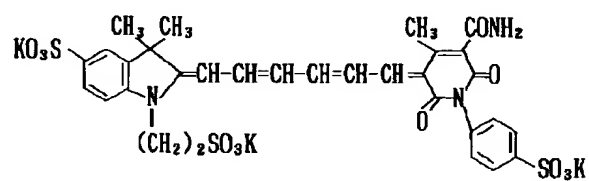


【0016】

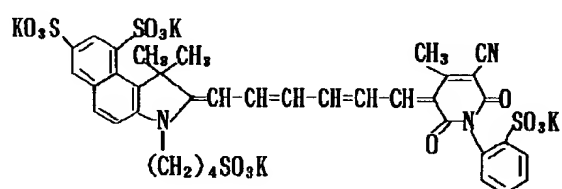
* * 【化7】

11
13.

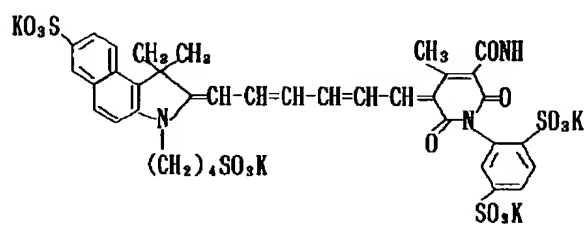
12



14.



15.

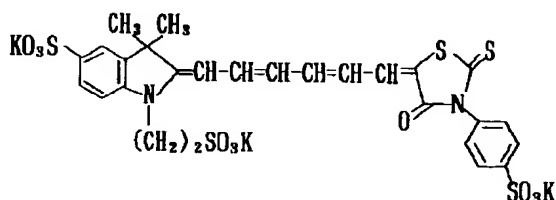


【0017】

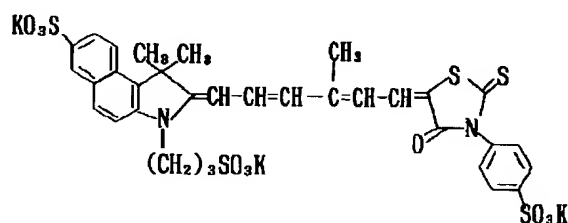
* * 【化8】

13
16.

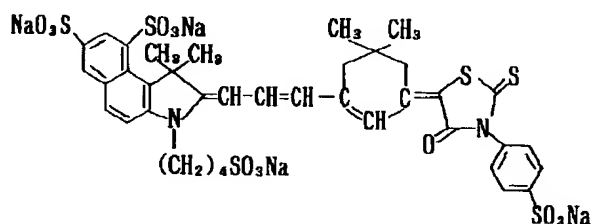
14



17.



18.



【0018】一般式(1)で表される化合物は、特開昭50-145124、特公昭59-28899、米国特許4067738等に記載された方法や以下の合成例を参考にして合成することが出来る。

【0019】合成例(化合物1の合成)

無水酢酸50mlと酢酸30mlの混合溶液に5-アニリノ-N-フェニル-2,4-ペンタジエニリデンイミニウム塩化物13.0gとトリエチルアミン20mlを加えて溶解させた。この溶液に、無水酢酸30ml、酢酸1.2mlおよびトリエチルアミン2.8mlの混合溶液に1,2-ビス(4-スルホフェニル)-3,5-ピラゾリジンジオン4.12gを溶かした溶液をシリンジで5時間かけて滴下した。得られた赤色の溶液に酢酸エチル900mlを加えて析出した結晶を濾取し、乾燥させた。この結晶をエタノール40mlとトリエチルアミン5.6mlの混合溶液に加え溶解させた。この溶液に1-(4-スルホエチル)-2,3,3-トリメチル-5-スルホインドレニン3.64gを加え、室温で3時間反応させた。得られた青色溶液を除塵濾過し、濾液*50

*にメタノール50mlに溶かした酢酸カリウム5.0gを添加し、析出した沈殿を濾別した。この沈殿をカラム(充填剤:セファデックスLH20)で精製した後乾燥させ、化合物1の粉末1.47g(15.1%)を得た。NMR、マススペクトルおよび元素分析で構造を確認した。

λ_{\max} (水) 665nm、融点300℃以上。

【0020】本発明の一般式(1)で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の感光性層あるいは非感光性層に分子分散状態で含まれることが好ましい。ここで分子分散状態とは、化合物が乳剤層やその他の親水性コロイド層に均一に分散されて溶解した状態であり、好ましくは透過型電子顕微鏡(TEM)で10万倍の倍率で観察してもなんらの固体も検出されない状態のことをいう。

【0021】本発明の一般式(1)で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料の感光性層あるいは非感光性層に、以下のような種々の方法で分子分散させることが出来る。

(1) 化合物を感光性層あるいは非感光性層に直接分散させる方法。

(2) 化合物を適当な溶媒(例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、特開昭48-9715号や米国特許第3756830号明細書に記載のハロゲン化アルコール、アセトン、N, N, -ジメチルホルムアミド、ピリジン等、あるいはこれらの混合溶媒など)の中に溶解され、溶液の形で添加する方法。

このうち水、メタノール、または水/メタノール混合溶媒を用いるのが好ましい。

【0022】本発明の一般式(1)で表される化合物は、効果のある任意の量を利用できるが、光学濃度が0.05ないし3.0の範囲になるように使用するのが好ましい。添加量としては0.5~1000mg/m²が好ましく、より好ましくは1~500mg/m²であり、さらに好ましくは5~200mg/m²である。添加時期は塗布される以前のいかなる工程でもよい。

【0023】親水性コロイドとしては、ゼラチンが代表的なものであるが、その他写真用を使用しうるものとして従来知られているものはいずれも使用できる。

【0024】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL

/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0025】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2μm以下の微粒子でも投影面積直径が約10μmに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)No.17643(1978年12月), 22~23頁, "I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)", および同No.18716(1979年11月), 648頁, 同No.307105(1989年11月), 863~865頁, およびグラフキデ著「写真の物理と化学」, ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967), ダフィン著「写真乳剤化学」, フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966), ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」, フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0026】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アス

ベクトル比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutf, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁 (1970年) ; US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0027】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一樣に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀*

*粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μm 、特に0.05~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0028】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/ m^2 以下が好ましく、4.5g/ m^2 以下が最も好ましい。

【0029】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄 ~649 頁右欄	866 ~868 頁
4. 増白剤	24頁	647 頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ~26頁	649 頁右欄 ~650 頁左欄	873頁
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ~874 頁
7. 可塑剤、	27頁	650 頁右欄	876頁

19

潤滑剤

8. 塗布助剤、
表面活性剤 26 ~ 27頁

9. スタチツク
防止剤 27頁

10. マット剤

【0030】本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー；EP 513,496A の式(1),(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(V)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17),II-24(カラム19)）。

マゼンタカプラー：特開平3-39737(L-57(11頁右下),L-68(12頁右下),L-77(13頁右下)；EP 456,257のA-4-63(134頁),A-4-73,-75(139頁)；EP 486,965のM-4,-6(26頁),M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁)；特開平4-43345のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1,P-5(11頁)。

【0031】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV)で表わされるイエローカロードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36~45頁の例示化合物）が好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36~50

20

650 頁右欄 875 ~ 876 頁

650 頁右欄 876 ~ 877 頁

878 ~ 879 頁

* 頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁)),EP 436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51頁)）、EP 568,037Aの式(1)で表わされる化合物（特に(23)(11頁)）、EP 440,195A2の5~6頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5頁の式(I),(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60),(61)）及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7頁)）；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21~41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3~8の化合物1~6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のC OUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7~10の化合物1~11）；現像促進剤又はカプラーセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1),(2),(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450,637A2の75頁36~38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25~36のY-1~Y-19）。

【0032】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140~144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54~62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-(1),(2),(6),(12)(カラム4~5)、US 4,923,787のカラム2の5~10行の式（特に化合物1(カラム3)）；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30~33行の式(I)~(III),特にI-47,72,III-1,27(24~48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69~118頁),US 5,122,444のカラム25~38のII-1~III-23,特にIII-10,EP 471347Aの8~12頁のI-1~III-4,特にII-2,US 5,139,931のカラム32~40のA-1~48,特にA-39,42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5~24頁のI-1~II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24~29頁のSCV-1~28,特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14,US 4,618,573のカラム13~23の式(VII)~(XII)で表わされる化合物(H-1~54),特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1~7

6), 特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤アレカーサー: 特開昭62-168139 のP-2 4,37,39(6~7 頁); US 5,019,492 のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28,29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790のカラム3~15のI-1~III-43, 特にII-1, 9,10,18,III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1,60,(2),(13), US 4,952,483 のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324 の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18 頁のa-1~b-20, 特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27~29 頁のV-1~23, 特にV-1, EP 445627A の33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11,F-II-8, EP 457153A の17~28 頁のIII-1~36, 特にIII-1,3, WO 88/04794の8~26の Dye-1~124 の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の 化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306A の式(1) ないし(3) で表わされる化合物D-1~87(3~28頁), US 4,26 8,622の式(I) で表わされる化合物1~22 (カラム3~1 0), US 4,923,788 の式(I) で表わされる化合物(1)~ (31) (カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335 の式 (1) で表わされる化合物(18b)~(18r), 101~427(6~ 9頁), EP 520938Aの式(I) で表わされる化合物(3)~(6 6)(10~44頁) 及び式(III) で表わされる化合物IBT-1 ~10(14 頁), EP 521823A の式(1) で表わされる化合物 (1)~(31) (カラム2~9)。

【0033】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784 に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚そのが $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2、124~129 頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。ま

た、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0034】本発明の感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例及び好ましい例としてはEP 556700Aの28頁43~52行目に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を添加する。

【0035】また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類な

ど公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触による処理効果は、開口率(=〔処理液と空気との接触面積 cm^2 〕÷〔処理液の容量 cm^3 〕)で評価することができる。この開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率は、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において低減することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温、高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0036】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にに行なわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサントリアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0037】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている: US 3,893,858、DE 1,290,812、同2,059,988、特開昭53-32736、同53-57831、同53-37418、同53-72623、同53-95630、同53-95631、同53-104232、同53-124424、同53-141623、同53-28426、R.D.No.17129(1978年7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物; 特開昭50-140129に記載のチアゾリジン誘導体; 特公昭45-8506、特開昭52-20832、同53-32735、US 3,706,561に記載のチオ尿素誘導体; DE 1,127,715、特開昭58-16,235に記載の沃化物塩; DE 966,410、同2,748,430に記載のポリオキシエチレン化合物類; 特公昭45-8836に記載のポリアミン化合物; その他特開昭49-40,943、同49-59,644、同53-94,927、同54-35,727、同55-26,506、同58-163,940記載の化合物; 臭化物イオンが使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特にUS 3,893,858、DE 1,290,812、特開昭53-95,630に記載の化合物が好ましい。更に、US 4,552,834に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸などが好ましい。定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素的併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいはEP 294769Aに記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6.0~9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を1リットル当たり0.1~10モル添加することが好ましい。

【0038】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。脱銀工程において

は、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭 62-183460に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭 62-183461の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭 60-191257、同 60-191258、同 60-191259に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭 60-191257に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高く、各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0039】本発明の感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等の使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月）に記載の方法で、求めることができる。この文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この解決策として、特開昭62-288,838に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法が極めて有効である。また、特開昭57-8,542に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール類、堀口博著「防菌防霉剤の化学」

（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途により設定できるが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によ

って処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543、同58-14834、同60-220345に記載の公知の方法が適用できる。また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0040】上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。本発明の感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬のプレカーサーを用いることが好ましい。例えばUS 3,342,597記載のインドアニリン系化合物、同 3,342,599、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924記載のアルドール化合物、US 3,719,492記載の金属塩錯体、特開昭53-135628記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明の感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339、同57-144547、および同58-115438に記載されている。本発明の感光材料の処理に用いられる処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性を改良することができる。

【0041】

【実施例】

実施例1

以下の方法で、染料の水溶液中での安定性の評価を行った。

溶媒：BR（ブリティン-ロビンソン）緩衝液（pH6）

染料濃度： 1×10^{-5} mol / リットル

温度：25℃（恒温槽使用）、遮光

調液直後と24時間後の溶液の吸収スペクトルの吸収極大における濃度（C）を測定し、C（24時間後）/C（直後）を求め染料の残存率を算出した。この値が1に近いほど染料は安定であることになる。得られた結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

(15)

特開平8-211552

27

28

表1

染 料	24時間後の残存率	備 考
C-1	0.79	比較例
C-2	0.72	"
C-3	0.69	"
1	0.97	本発明
2	0.98	"
3	0.99	"
4	0.97	"
5	0.98	"
6	0.99	"
7	0.99	"
8	0.99	"
9	1.00	"
10	0.84	"
11	0.87	"
12	0.88	"
13	0.81	"
14	0.89	"
15	0.90	"
16	0.80	"
17	0.80	"
18	0.91	"

【0043】

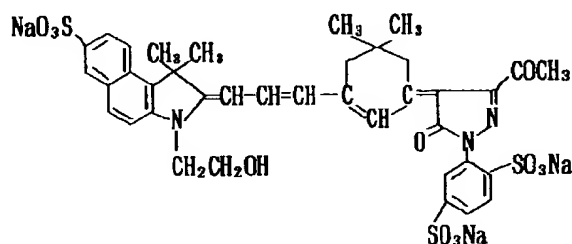
【化9】

10

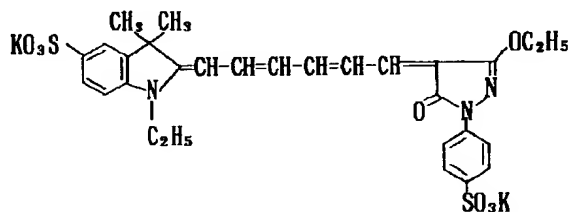
20

29
C-1

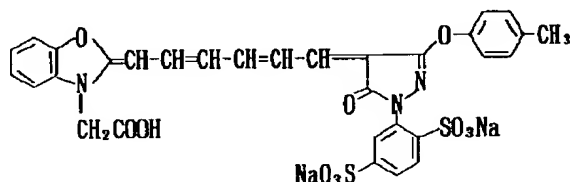
30



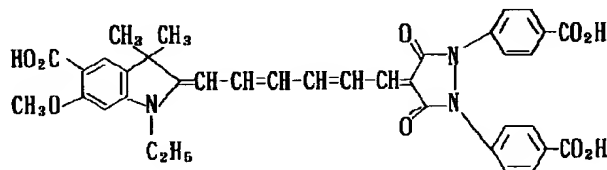
C-2



C-3



C-4



【0044】表1より明らかなように本発明の一般式(1)で表される化合物は水溶液中でも高い安定性を有することがわかる。

【0045】実施例2

(感光材料101の作成) 反射支持体上に種々の写真構成層を塗布して、以下に示す層構成の多層カラー感光材料、試料101を作成した。塗布液は以下の例のようにして調製した。

【0046】第三層塗布液調製

マゼンタカプラー(ExM) 40.0g、紫外線吸収剤(UV-2) 40.0g、色像安定剤(Cpd-2) 7.5g、色像安定剤(Cpd-5) 25.0g、色像安定剤(Cpd-6) 2.5g、色像安定剤(Cpd-7) 20.0g、色像安定剤(Cpd-8) 2.5g、*50

*色像安定剤(Cpd-10) 5.0gを、溶媒(Solv-3) 32.5g、溶媒(Solv-4) 97.5g、溶媒(Solv-6) 65.0gおよび酢酸エチル 110ccに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム90ccを含む7%ゼラチン水溶液1500gに乳化分散させて乳化分散物Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤B-1(立方体、平均粒子サイズ0.55μmの大サイズ乳剤と0.39μmの小サイズ乳剤の1:3混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.08と0.06、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて0.1mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて1.0mg

含有させた。)が調製された。この乳剤は下記に示す緑感性増感色素D、E、Fを大サイズ乳剤にはそれぞれ銀1モルあたり 3.0×10^{-4} モル、 4.0×10^{-5} モル、 2.0×10^{-4} モル添加し、小サイズ乳剤にはそれぞれ銀1モルあたり 3.6×10^{-4} モル、 7.0×10^{-5} モル、 2.8×10^{-4} モル添加した後、硫黄増感剤と金増感剤を核酸の分解物存在下で添加し、最適に化学増感を行った。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤B-1とを混合溶解し、以下に示す組成となるように第三層塗布液を調製した。

【0047】第一層から第七層の他の塗布液も第三層塗*

青感性乳剤層用増感色素

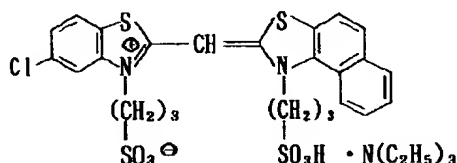
10 【0048】

【化10】

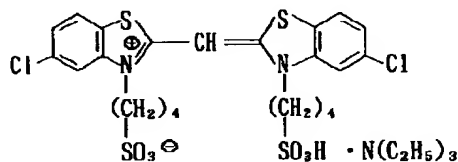
*布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジン・ナトリウム塩を用いた。また各層にCpd-12とCpd-13をそれぞれ全量が 25.0 mg/m^2 と 50.0 mg/m^2 となるように添加した。各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤は前記塩臭化銀乳剤B-1と同様の調製方法でサイズを調節し、以下に示す分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

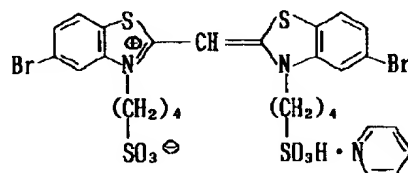
増感色素A



増感色素B



増感色素C



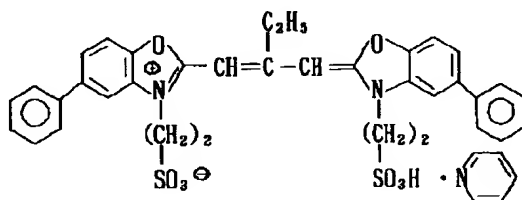
【0049】(ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては各々 1.4×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 1.7×10^{-4} モル添加した。)

※緑感性乳剤層

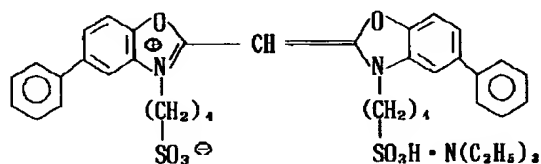
【0050】

※40 【化11】

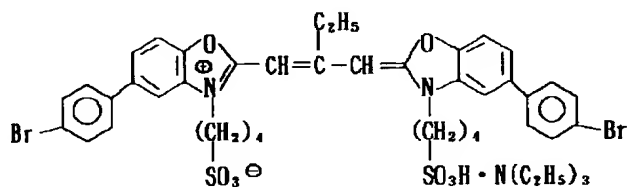
増感色素D



増感色素E



増感色素F



【0051】(増感色素Dはハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル添加した。増感色素Eはハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加した。増感色素Fはハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

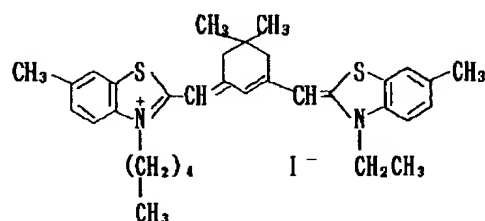
*

* 赤感性乳剤層

【0052】(増感色素S-1をハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル添加した。増感色素S-2をハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対しては 6.0×10^{-5} モル添加した。)

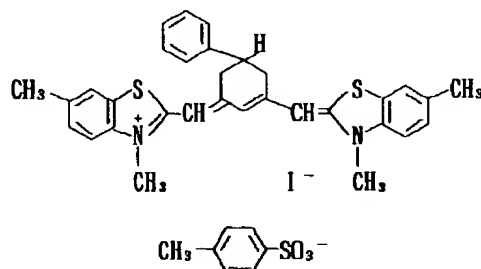
【0053】

【化12】

35
S-1

36

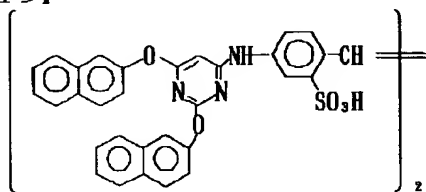
S-2



【0054】さらに下記の化合物を赤感性ハロゲン化銀乳剤にハロゲン化銀1モルあたり 2.6×10^{-3} モル添加した。

【0055】

【化13】



【0056】また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 8.5×10^{-4} モル、 3.0×10^{-3} モル、*

20 * 2.5×10^{-4} モル添加した。また青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。

【0057】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

【0058】反射支持体

(紙支持体上に、酸化アルミニウムで表面処理した二酸化チタンを樹脂に対し18重量%含有したポリエチレンラミネート層を設け、さらにコロナ放電処理後ゼラチン下塗りを設けた。)

【0059】

第一層(青感性乳剤層)

塩化銀乳剤A-1

0.27

(立方体、平均粒子サイズ $0.88 \mu\text{m}$ の大サイズ乳剤と $0.70 \mu\text{m}$ の小サイズ乳剤の5:5混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて0.1mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて1.0mg含有させた。)

ゼラチン

1.22

イエローカプラー(E x Y)

0.79

色像安定剤(Cpd-1)

0.08

色像安定剤(Cpd-2)

0.04

色像安定剤(Cpd-3)

0.08

色像安定剤(Cpd-5)

0.01

溶媒(Solv-1)

0.13

溶媒(Solv-5)

0.13

【0060】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	0.90
混色防止剤(Cpd-4)	0.08
溶媒(Solv-1)	0.10
溶媒(Solv-2)	0.15
溶媒(Solv-3)	0.25
溶媒(Solv-8)	0.03

【0061】

第三層(緑感性乳剤層)

前記塩臭化銀乳剤B-1	0.13
ゼラチン	1.45
マゼンタカプラー(ExM)	0.16
紫外線吸収剤(UV-2)	0.16
色像安定剤(Cpd-2)	0.03
色像安定剤(Cpd-5)	0.10
色像安定剤(Cpd-6)	0.01
色像安定剤(Cpd-7)	0.08
色像安定剤(Cpd-8)	0.01
色像安定剤(Cpd-10)	0.02
溶媒(Solv-3)	0.13
溶媒(Solv-4)	0.39
溶媒(Solv-6)	0.26

【0062】

第四層(混色防止層)

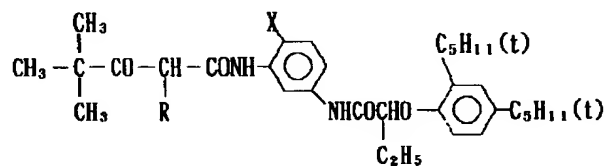
ゼラチン	0.68
混色防止剤(Cpd-4)	0.06
溶媒(Solv-1)	0.07
溶媒(Solv-2)	0.11
溶媒(Solv-3)	0.18
溶媒(Solv-8)	0.02

【0063】

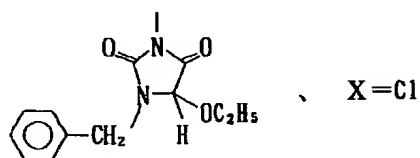
第五層(赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C-1	0.18
(立方体、平均粒子サイズ0.50 μ mの大サイズ乳剤と0.41 μ mの小サイズ乳剤の1:4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた。粒子内部と臭化銀局在相にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウムを合わせて0.3mg、およびフェロシアン化カリウムを合わせて1.5mg含有させた。)	
ゼラチン	0.80
シアンカプラー(ExC)	0.33
紫外線吸収剤(UV-2)	0.18
色像安定剤(Cpd-1)	0.33
色像安定剤(Cpd-2)	0.03
色像安定剤(Cpd-6)	0.01
色像安定剤(Cpd-8)	0.01
色像安定剤(Cpd-9)	0.02
色像安定剤(Cpd-10)	0.01
溶媒(Solv-1)	0.01

	39	40
	溶媒 (Sol v-7)	0.22
【0064】	第六層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0.48
	紫外線吸収剤 (UV-1)	0.38
	色像安定剤 (Cpd-5)	0.01
	色像安定剤 (Cpd-7)	0.05
	溶媒 (Sol v-9)	0.05
【0065】	第七層 (保護層)	
	ゼラチン	0.90
	ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.05
	流動パラフィン	0.02
	色像安定剤 (Cpd-11)	0.01
【0066】	* * 【化14】	
	(Ex Y) イエローカプラー	

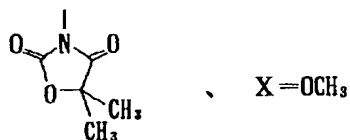


R =



と

R =



との1:1混合物 (モル比)

【0067】
【化15】

(22)

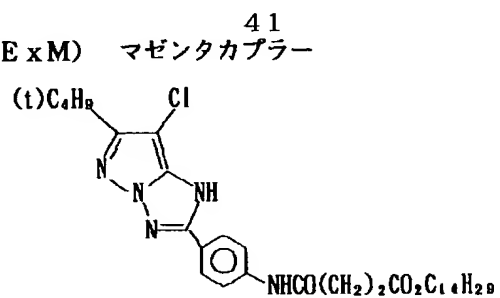
特開平8-211552

42

(ExM) マゼンタカプラー

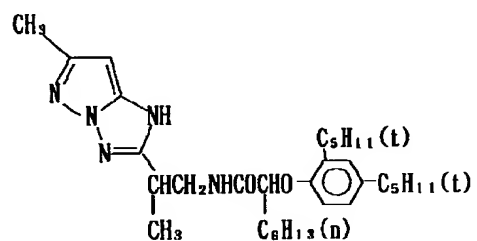
【0068】

【化16】



と

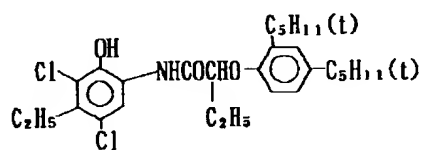
10



との1:1の混合物(モル比)

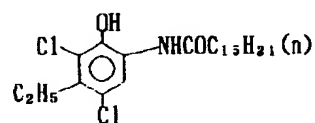
20

(ExC) シアンカプラー



と

30



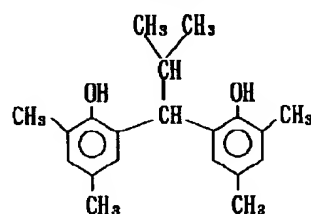
との25:75の混合物(モル比)

⁴³
(Cpd-1) 色像安定剤

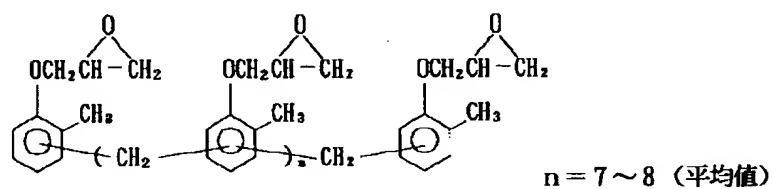


数平均分子量 60,000

⁴⁴
(Cpd-2) 色像安定剤

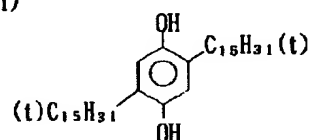


(Cpd-3) 色像安定剤

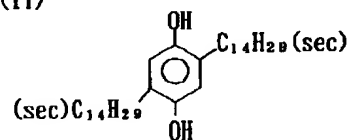


(Cpd-4) 混色防止剤

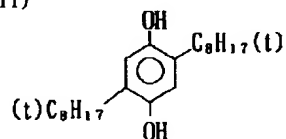
(i)



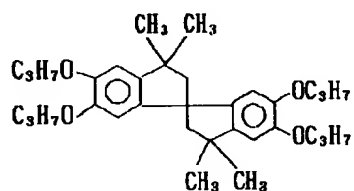
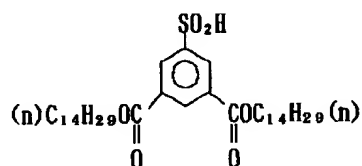
(ii)



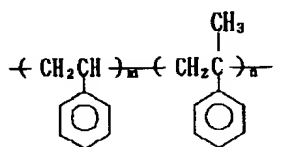
(iii)



(i), (ii), (iii)の1 : 1 : 1の混合物 (重量比)

⁴⁵
 (Cpd-5) 色像安定剤

⁴⁶
 (Cpd-6) 色像安定剤


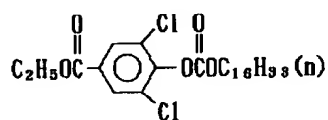
(Cpd-7) 色像安定剤



m/n=10/90

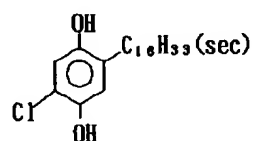
数平均分子量 600

(Cpd-8) 色像安定剤



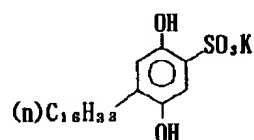
【0070】

(Cpd-9) 色像安定剤

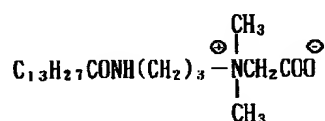


* * 【化18】

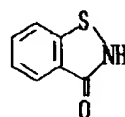
(Cpd-10) 色像安定剤



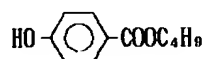
(Cpd-11) 色像安定剤



(Cpd-12) 色像安定剤



(Cpd-13) 防腐剤

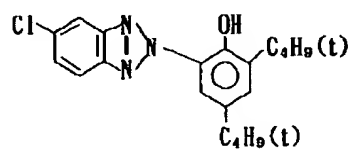


【0071】

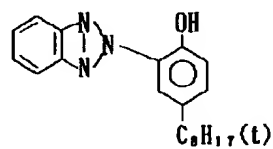
※40※ 【化19】

47
(UV-1) 紫外線吸収剤

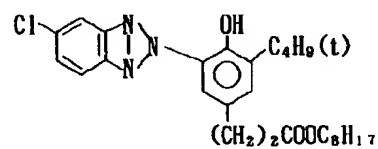
(1)



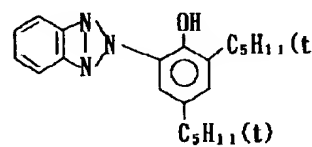
(2)



(3)



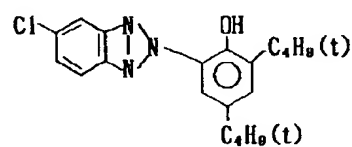
(4)



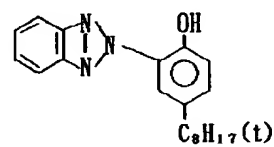
(1), (2), (3), (4) の 1 : 3 : 1 : 3 の混合物 (重量比)

(UV-2) 紫外線吸収剤

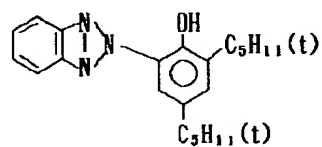
(1)



(2)

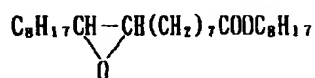


(3)

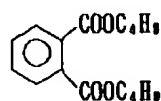


(1), (2), (3) の 2 : 3 : 4 の混合物 (重量比)

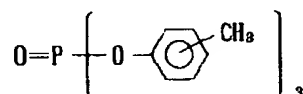
49
(Solv-1) 溶媒



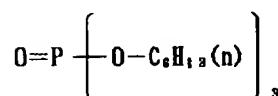
(Solv-2) 溶媒



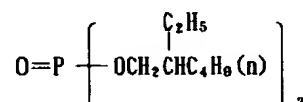
(Solv-3) 溶媒



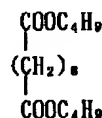
(Solv-4) 溶媒



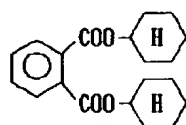
(Solv-5) 溶媒



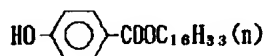
(Solv-6) 溶媒



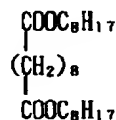
(Solv-7) 溶媒



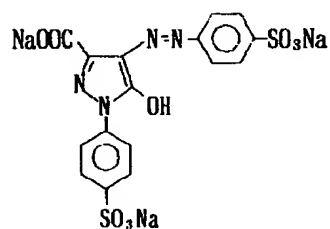
(Solv-8) 溶媒



(Solv-9) 溶媒



【0073】青および緑の光に対するイラジエーション防止染料として、以下の水溶性染料a、bを使用し第六層に添加した。これらの水溶性染料は添加層のみにとど*30
水溶性染料a

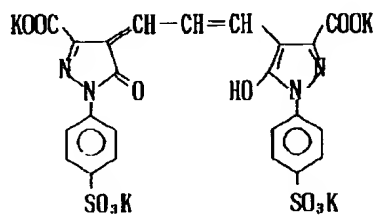


(10mg/m²)

*まらず、塗布時全ての層にほぼ均一に拡散している。

【0074】

【化21】
水溶性染料b



(5mg/m²)

【0075】以上のように作成した試料101に対して、第二層、第四層に表2に示すような水溶性染料を各50mg/m² 添加すること以外は同様な、試料102~122を作成した。(ここで添加した染料も、添加層のみ※

※にとどまらず、塗布時全ての層にほぼ均一に拡散している。)

【0076】

【表2】

表2

感光材料 No.	行方-ン 防止染料	安 定 性 R(50℃80%) / R (冷蔵)	残 色	備 考
101	なし	—	0.098	比較例
102	C-3	0.74	0.119	"
103	C-4	0.89	0.131	"
104	1	0.96	0.099	本発明
105	2	0.96	0.099	"
106	3	0.98	0.099	"
107	4	0.97	0.102	"
108	5	0.97	0.101	"
109	6	0.98	0.099	"
110	7	0.99	0.101	"
111	8	1.00	0.101	"
112	9	0.99	0.102	"
113	10	0.91	0.103	"
114	11	0.95	0.100	"
115	12	0.97	0.101	"
116	13	0.88	0.104	"
117	14	0.89	0.102	"
118	15	0.88	0.102	"
119	16	0.89	0.103	"
120	17	0.88	0.103	"
121	18	0.91	0.100	"

【0077】作成した各試料について、硬膜反応が終了した後に以下の評価を行った。

a) 染料の感光材料膜中での安定性評価

試料102～121を冷蔵および50℃80%R. H. 30の条件で3日間保存後、感光材料の反射スペクトル測定を行い、染料の吸収極大における反射濃度(R)を測定した。R(50℃80%) / R(冷蔵)を求め染料の残存率を算出した。この値が1に近いほど染料は安定である。

* ることになる。

【0078】b) 染料の残色評価

まず、試料101～121それぞれについて、別々のカラー現像液を用いて白色露光による被らせサンプル25%、未露光サンプル75%の割合で以下の補充量で連続処理を行った。

【0079】

処理工程	温 度	時 間	補充量*	タンク容量 (リットル)
カラー現像	45℃	30秒	35ml	5
漂白定着	40℃	15秒	38ml	3
リンス①	35～40℃	3秒	—	1
リンス②	35～40℃	3秒	—	1
リンス③	35～40℃	3秒	—	1
リンス④	35～40℃	3秒	—	1
リンス⑤	35～40℃	5秒	90ml	1
乾燥	90℃	20秒		

* 補充量は感光材料1㎡あたり

(リンスは⑤→①への5タンク向流方式とした)

上記の処理では、リンス⑤の水は逆浸透膜に圧送し、透過水はリンス⑤に供給し、逆浸透膜を通過しなかった濃縮水はリンス④に戻して使用した。なお、各リンス間はクロスオーバー時間を短縮するため、槽間にブレードを設置し、その間に感材を通過させた。本実施例で使用し※50

※た小型現像機は特開平5-66540号の45～46ページの図1および図2に記載のものと同じ構成の現像機を使用した。

【0080】各処理液の組成は以下の通りである。

(28)

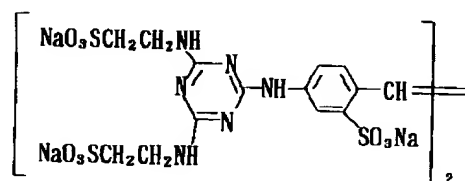
特開平8-211552

53	54
カラー現像液	補充液
水	700ml
トリイソプロピルナフタレン(β)スルホン酸	
ナトリウム	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸二ナトリウム塩	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g
塩化カリウム	15.8g
臭化カリウム	0.04g
炭酸カリウム	27.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	24.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	21.0g
蛍光増白剤(SR-1)	6.0g
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	12.6

【0081】

20【化22】

SR-1



【0082】

漂白定着液(成分を2液に分離させた補充液を用いた。)

〔第1補充液〕

水	150ml
エチレンビスグアニジン硝酸塩	30g
亜硫酸アンモニウム・1水塩	226g
エチレンジアミン四酢酸	7.5g
蛍光増白剤(SR-1)	1.0g
臭化アンモニウム	30g
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	340ml
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	5.82

〔第2補充液〕

水	140ml
エチレンジアミン四酢酸	11.0g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	384g
酢酸(50%)	230ml
水を加えて	1000ml
pH(25℃)	3.35

漂白定着液のタンク液

第1補充液	260ml
第2補充液	290ml

55

水を加えて 1000ml

pH (25℃) 5.0

漂白定着液の補充量 (下記量で1m²あたり合計35ml)

第1補充液 18ml

第2補充液 20ml

【0083】リンス液

イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々3ppm以下)

【0084】感光計 (富士写真フイルム株式会社製、F WH型、光源の色温度3200K) を使用し、色分解フ
ィルターと階調ウェッジを介して各試料を露光した後、
10 同じ番号の試料を連続処理した処理液でそれぞれ現像処
理した。

【0085】得られたサンプルの未露光部のシアン濃度
(D_c) を測定した。試料101におけるシアン濃度
(D_{0c}) との濃度差は、用いた水溶性染料の残色であ
る。この濃度差が小さいほど残色が小さいことを意味す*

56

* 得られた結果を表2に同時に示す。

【0086】表2から明らかなように、本発明の一般式
(1) の化合物を使用した試料は、高温、高湿度の条件
に置かれても濃度の低下が少なく、しかも迅速処理にお
ける処理後の残色も低レベルに抑えられていることがわ
かる。

【0087】

【発明の効果】写真乳剤の写真特性に悪影響を持たずか
つ写真処理によって容易に脱色され安定性に優れた水溶
性のヘキサメチンメロシアン化合物によって着色され
た親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料
を提供できる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年7月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

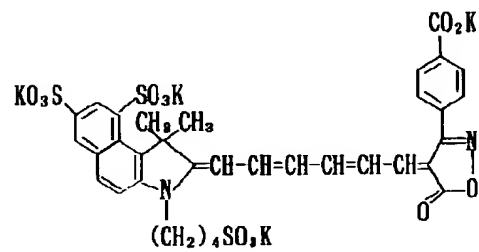
【補正方法】変更

【補正内容】

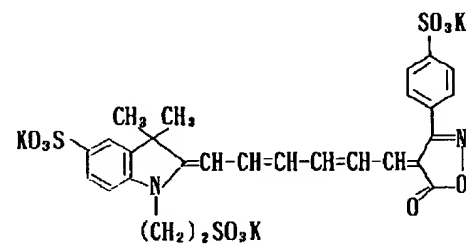
【0013】

【化4】

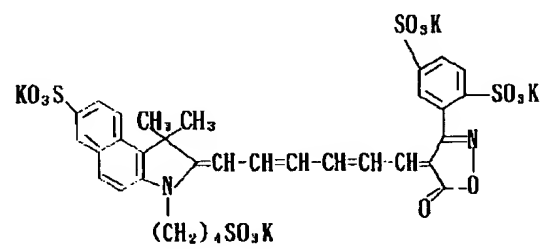
4.



5.



6.



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

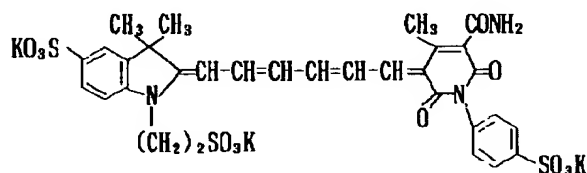
【補正方法】変更

【補正内容】

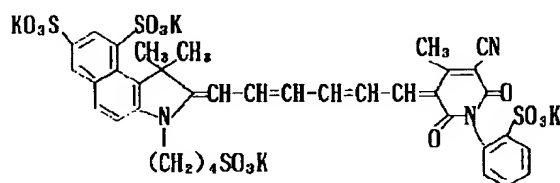
【0016】

【化7】

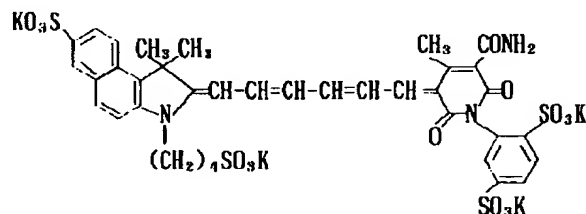
13.



14.



15.



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】合成例（化合物1の合成）

無水酢酸50mlと酢酸30mlの混合溶液に5-アミノ-N-フェニル-2,4-ペンタジエニリデンイミニウム塩化物13.0gとトリエチルアミン20mlを加えて溶解させた。この溶液に、無水酢酸30ml、酢酸1.2mlおよびトリエチルアミン2.8mlの混合溶液に1,2-ビス(4-スルホフェニル)-3,5-ピラゾリジンジオン4.12gを溶かした溶液をシリンジで5時間かけて滴下した。得られた赤色の溶液に酢酸エチル900mlを加えて析出した結晶を濾取し、乾燥させた。この結晶をエタノール40mlとトリエチルアミン5.6mlの混合溶液に加え溶解させた。この溶液

に1-(2-スルホエチル)-2,3,3-トリメチル-5-スルホインドレニン3.64gを加え、室温で3時間反応させた。得られた青色溶液を濾過し、濾液にメタノール50mlに溶かした酢酸カリウム5.0gを添加し、析出した沈殿を濾別した。この沈殿をカラム（充填剤：セファデックスLH20）で精製した後乾燥させ、化合物1の粉末1.47g（15.1%）を得た。NMR、マススペクトルおよび元素分析で構造を確認した。 λ_{\max} （水）665nm、融点300℃以上。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

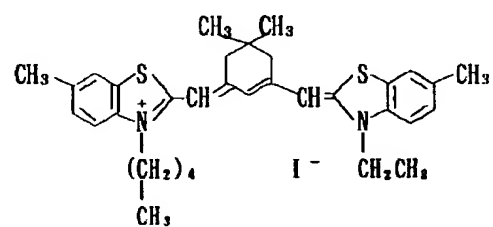
【補正方法】変更

【補正内容】

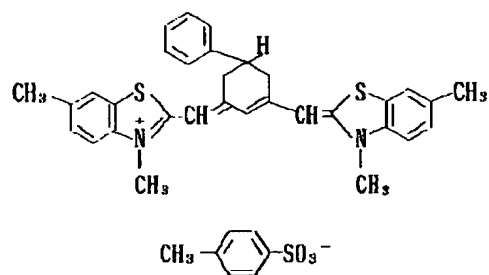
【0053】

【化12】

S-1



S-2



【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

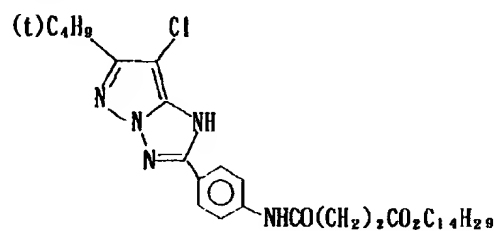
【補正方法】変更

【補正内容】

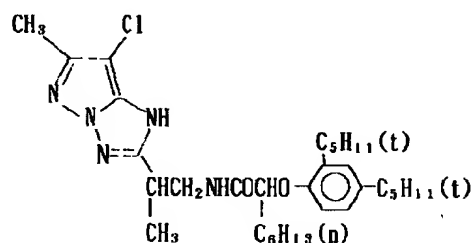
【0067】

【化15】

(E x M) マゼンタカプラー

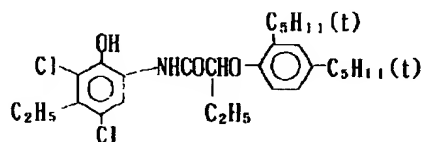


と

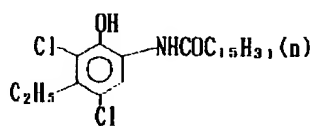


との1:1の混合物(モル比)

(E x C) シアンカプラー



と



との25:75の混合物(モル比)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】以上のように作成した試料101に対して、第二層、第四層に表2に示すような水溶性染料を各50mg/m² 添加すること以外は同様な、試料102～121を作成した。(ここで添加した染料も、添加層のみにとどまらず、塗布時全ての層にほぼ均一に拡散している。)